






Polyol compositions, process for their preparation and their applications

Patent number: EP0711743
Publication date: 1996-05-15
Inventor: LEFEVRE PHILIPPE (FR); SALOME JEAN-PAUL (FR)
Applicant: ROQUETTE FRERES (FR)
Classification:
- international: C07C31/26; C12P7/58; C07C29/141; C07C29/88;
A61K7/16
- european: A61K8/60; A61Q11/00; C07C29/141; C07C29/88;
C07C31/26; C12P7/58
Application number: EP19950402491 19951107
Priority number(s): FR19940013583 19941110; US19950467320 19950606

Also published as:

 JP8228719 (A)
 FI955399 (A)
 BR9505131 (A)
 EP0711743 (B1)
 HU217656 (B)

more >>

Cited documents:

 FR2177931
 EP0168315
 FR2054829

Report a data error here

Abstract of EP0711743

Polyol compsns. having an optical density of 0.100 or less as measured in the S test, are new. Also claimed is the method for the compsn. prepn. comprising catalytic hydrogenation of simple or complex reducing sugars; stabilising by caramelisation, fermentation or oxidation to give the syrup an optical density of 0.100 or less; followed by purificn.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 711 743 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
15.05.1996 Bulletin 1996/20

(51) Int Cl.⁶: **C07C 31/26, C12P 7/58,
C07C 29/141, C07C 29/88,
A61K 7/16**

(21) Numéro de dépôt: **95402491.5**

(22) Date de dépôt: **07.11.1995**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorité: **10.11.1994 FR 9413583
06.06.1995 US 467320**

(71) Demandeur: **Roquette Frères
F-62136 Lestrem (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Lefevre, Philippe
F-59600 Merville (FR)**
- **Salome, Jean-Paul
F-59232 Vieux-Berquin (FR)**

(74) Mandataire: **Boulinguez, Didier et al
Cabinet Plasseraud
84, rue d'Amsterdam
F-75440 Paris Cedex 09 (FR)**

(54) Compositions de polyols, son procédé de préparation et ses applications

(57) L'invention concerne une nouvelle composition de polyols présentant une très grande stabilité thermique et une très grande stabilité chimique, caractérisée en ce qu'elle présente une densité optique inférieure ou égale à 0,100 dans un test S.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une telle composition, ce procédé consistant

à soumettre un sirop de polyols à une étape de stabilisation telle qu'une fermentation, une oxydation ou une caramélisation, puis à une étape de purification.

L'invention concerne également l'application de cette composition à la fabrication de produits mettant en oeuvre des alcalis ou subissant un traitement thermique à haute température.

EP 0 711 743 A1

Description

La présente invention a trait à une nouvelle composition de polyols présentant une très grande stabilité thermique et une très grande stabilité chimique en milieu alcalin et une très faible réactivité.

Elle concerne également un procédé de préparation de cette nouvelle composition ainsi que ses applications.

On désigne par le terme polyols, dans la présente invention, les produits obtenus par hydrogénation catalytique de sucres réducteurs simples, mais aussi de sucres réducteurs plus complexes composés des homologues supérieurs de ces sucres simples, tels que les disaccharides, oligosaccharides et polysaccharides ainsi que leurs mélanges.

Généralement, les sucres réducteurs simples que l'on destine à l'hydrogénation catalytique pour l'obtention des compositions de polyols du type de celles de l'invention sont le glucose, le xylose, le fructose et le mannose. Les polyols obtenus sont alors le sorbitol, le xylitol et le mannitol.

Les disaccharides sont le plus souvent le maltose, l'isomaltulose, le maltulose, l'isomaltose et le lactose, qui conduisent, par hydrogénation, au maltitol, à l'isomalt, à l'isomaltitol et au lactitol.

Les oligosaccharides et polysaccharides, qui sont des produits de poids moléculaire plus élevé, proviennent d'ordinaire d'une hydrolyse acide et/ou enzymatique d'amidons et/ou de féculles, de xylans ou de fructans comme l'inuline, mais peuvent aussi être obtenus par recombinaison acide et/ou enzymatique de mono ou de disaccharides tels que ceux cités plus haut.

Par composition de polyols, on entend dans la présente invention les mélanges de polyols qui forment des sirops incristallisables à 20°C et à une matière sèche de 70 % lorsqu'ils sont conservés dans un récipient hermétique à l'air durant un mois de stockage. Certains de ces sirops peuvent même former des verres organiques, comme des sucres cuits, résistants à la cristallisation.

Les industries de la confiserie, de la pharmacie, de l'hygiène bucco-dentaire et même les industries chimiques utilisent couramment des compositions de polyols dans la fabrication, par exemple, de bonbons cuits sans sucre, de sirops anti-acides ou antitussifs, de pâtes dentifrices, de mousses de polyuréthane.

Les sirops de sorbitol obtenus par hydrogénation de glucose ou d'hydrolysats d'amidon de richesse en glucose variable mais élevée, représentent une classe très importante en raison de leur poids économique. Ces sirops sont en premier lieu utilisés en tant que produits de remplacement des sucres. Leur goût sucré permet de préparer de nombreux produits peu caloriques et peu ou non cariogènes telles que certaines confiseries ou tels que certains sirops pharmaceutiques.

Les sirops de sorbitol sont utilisés en second lieu en raison de leur excellent pouvoir humectant. C'est ain-

si le cas dans la fabrication de dentifrices, de crèmes et de laits cosmétiques, de mousses à raser mais aussi de produits alimentaires comme les viennoiseries et les pâtisseries et d'autres produits comme le tabac ou le papier. Dans ces domaines, on utilise de préférence des sirops de sorbitol ou plutôt des compositions de polyols non cristallisables ou difficilement cristallisables car c'est la propriété d'humectance, seule conférée à l'état de solutés, qui est recherchée.

En troisième lieu, d'autres utilisations des sirops de sorbitol mettent à profit les propriétés plastifiantes du sorbitol. C'est le cas dans l'industrie des colles, des plastiques biodégradables, ou encore dans l'industrie du chewing-gum.

En quatrième lieu, enfin, les sirops de sorbitol sont parfois utilisés en tant qu'intermédiaires chimiques dans la fabrication par exemple d'esters de sorbitan ou d'initiateurs pour la fabrication de mousses de polyuréthane et de résines alkydes. Dans ce cas, c'est aux propriétés chimiques des polyols que l'on fait appel.

Les sirops de maltitol, obtenus par hydrogénation catalytique d'hydrolysats d'amidon de richesse variable en maltose, représentent également une classe importante parmi les compositions de polyols. Ils sont aujourd'hui essentiellement utilisés en raison de leur pouvoir sucrant élevé pour préparer, comme à l'aide de sirops de sorbitol, des produits alimentaires et pharmaceutiques non cariogènes. Il a été envisagé de les utiliser également en tant qu'intermédiaires chimiques pour préparer des tensioactifs et entrer dans la composition de mousses de polyuréthane.

Les sirops de xylitol, représentant une troisième classe des compositions de polyols, sont à ce jour des produits en plein développement. Bien que plus coûteux que les sirops de sorbitol ou de maltitol, on songe à les utiliser dans les mêmes applications que celles citées plus haut en raison notamment de leur pouvoir sucrant très élevé et de leurs excellentes propriétés humectantes.

L'industrie emploie également d'autres compositions de polyols. Des sirops de glucose hydrogénés riches en oligo et polysaccharides, trouvent ainsi application dans le domaine de la fonderie, de la trempe des métaux ou de la détergence.

D'autres sirops à base d'oligo et de polysaccharides hydrogénés, obtenus par recombinaison acide et/ou enzymatique de glucose ou de maltose notamment, commencent à être utilisés dans l'industrie. Il s'agit par exemple du polydextrose hydrogéné dont on s'accorde à penser qu'il pourrait être avantageusement employé dans l'industrie alimentaire, comme agent de charge très peu calorique, en particulier dans la fabrication de boissons, de produits glacés et de confiseries.

Il est connu que les applications des compositions de polyols sont cependant limitées dans certains secteurs de l'industrie par le fait que ces compositions ne satisfont pas pleinement aux contraintes de stabilité thermique et de stabilité en milieu alcalin ou de réactivité

à l'égard de quelques substances spécifiques.

On observe ainsi un phénomène de jaunissement à haute température de ces compositions lorsqu'elles sont utilisées dans la fabrication de sucres cuits. Une telle coloration est souvent incompatible avec certaines aromatisations des bonbons.

Dans la fabrication des pâtes dentifrices alcalines, pâtes dans lesquelles des cristaux de carbonate ou de phosphate de sodium sont utilisés, on préfère employer d'autres produits pourtant moins économiques que les compositions de polyols, tels que les glycols, les propandriols, ou la glycérine. Car, les compositions de polyols prennent dans ces produits une coloration brune dans le temps.

Dans la fabrication de certains tabacs de qualité, on préfère aussi utiliser la glycérine en raison des goûts parasites que confèrent les compositions de polyols, bien que leurs propriétés humectantes soient considérées comme supérieures.

Il arrive aussi qu'on écarte ces compositions de polyols de la fabrication des tensio-actifs, des mousses de polyuréthane, des lessives, des détergents et des sirops pharmaceutiques anti-acides en raison de la couleur jaunâtre, voire brune, qu'ils confèrent à ces produits, bien que là encore, ils satisfassent à toutes les autres contraintes techniques relatives à ces applications.

Il existe donc à l'heure actuelle un besoin de disposer de compositions de polyols thermiquement et chimiquement plus stables que celles disponibles sur le marché.

Or, il est du mérite de la Société demanderesse d'avoir découvert que des compositions de polyols présentent des conditions de stabilité satisfaisantes dès lors que leur densité optique, mesurée dans un test S, est inférieure ou égale à 0,100.

Le test S, repose sur une mesure spectrophotométrique appliquée aux produits à tester.

Pour conduire ce test S, on procède comme suit :

- on amène, si besoin est, par concentration ou par dilution aqueuse le sirop de polyol à tester à une matière sèche de 40 % en poids,
- on ajoute à 5ml de cette solution 500mg d'hydrogencarbonate de sodium de qualité ultrapure, vendu par exemple sous le nom RP NORMAPUR™ pour analyses par la société PROLABO, 65 Bd Richard Lenoir, PARIS, FRANCE, et 250mg d'une solution aqueuse à 20 % d'ammoniac,
- on mélange l'ensemble et on le chauffe pendant 2 heures au bain-marie à 100°C sans imposer d'agitation,
- on amène la solution à 20°C et on mesure la densité optique de la solution ainsi obtenue à une longueur d'onde de 420 nm grâce à un spectrophotomètre tel que celui commercialisé par PERKIN-ELMER sous la marque Lambda 5 UV/VIS Spectrophotometer. Grâce à cet appareil, à titre d'exemple, on obtient des densités optiques de 0,040, 0,080 et 0,120 en

remplaçant les 5 ml de solution de polyols à 40 % de matière sèche par 5 ml d'une solution contenant respectivement 40, 80 et 120 parties par million de D* glucose anhydre RP NORMAPUR™ pour analyses (société PROLABO), dissous dans de l'eau distillée.

La composition de polyols est d'autant plus stable que la valeur mesurée dans le test S est basse.

Comme l'a vérifié la demanderesse, il faut noter que, de façon surprenante et inattendue, il ne semble pas y avoir de correspondance entre d'une part la richesse des compositions de polyols en un polyol particulier, ou encore leur teneur en sucres réducteurs résiduels ou libres (mesurée selon la méthode usuelle cupro-tartro-sodique de Bertrand ou la méthode faisant appel à l'acide dinitrosalicylique) et le résultat obtenu dans le test S d'autre part.

Autrement dit, il ne semble pas exister de lien direct entre la stabilité thermique et chimique d'une composition de polyols et sa teneur en sucres réducteurs résiduels.

Ceci pourrait s'expliquer par le fait que par le test S on obtient une mesure globale et que la coloration obtenue dans ce test dépend probablement tout à la fois du pH final du sirop, de la quantité de minéraux présents au sein du sirop, de la nature de ces minéraux, de la quantité de fonctions réductrices non réduites par l'hydrogénation, ainsi que de la nature des molécules portant ces fonctions non réduites : monosaccharides, disaccharides, oligo ou polysaccharides.

Ainsi, par exemple, on observe dans le test S que de façon surprenante, des traces en oligo- et polysaccharides non réduits génèrent, toutes choses étant égales par ailleurs, des colorations plus intenses que ne le font des mono- et des disaccharides non réduits, à une même concentration de fonctions réductrices.

C'est ainsi que 180 parties par million (ppm) de dextrose sont moins sujets à une coloration en milieu basique que 342 ppm de maltose exprimant le même pouvoir réducteur, qui eux-mêmes colorent moins que des concentrations supérieures d'oligosaccharides ou de polysaccharides exprimant le même pouvoir réducteur.

Une telle constatation amène à penser qu'il serait nécessaire et suffisant, afin d'obtenir des compositions de polyols conformes à l'invention -surtout lorsqu'elles contiennent beaucoup d'oligo et polysaccharides réduits- de poursuivre plus longtemps que de coutume l'hydrogénation catalytique, de manière à obtenir des teneurs en sucres réducteurs résiduels ou libres à la limite de la détection analytique.

L'hydrogénation catalytique du glucose ou des sirops de glucose, de même que celle du fructose ou du xylose, telle qu'elle est couramment pratiquée, est décrite par exemple dans "CHEMICAL CONVERSION OF STARCH BASED GLUCOSE SYRUPS, chap 9, pages 278-281, de "Starch Conversion Technology", 1985, vol 14 par A.P.G KIEBOOM et H. VAN BEKKUM.

La société demanderesse a cependant remarqué que d'une part il n'était pas nécessaire de prolonger de façon irraisonnable l'hydrogénation catalytique afin d'obtenir la composition selon l'invention et que d'autre part une telle prolongation de l'hydrogénation ne permettait pas d'obtenir ladite composition.

Il apparaît en effet que les di-, oligo-, et polysaccharides sont plus difficiles à hydrogéner totalement que les monosaccharides.

Au terme de nombreux travaux, la demanderesse a trouvé qu'il convenait, afin d'obtenir les compositions conformes à l'invention, d'ajouter au moins une étape supplémentaire dite de "stabilisation" aux procédés classiques d'hydrogénation catalytique. Cette étape de stabilisation peut consister, par exemple et sans que cela ne soit limitatif, en une étape de fermentation, d'oxydation, ou de caramélisation.

L'étape de stabilisation permet d'obtenir une composition de polyols présentant une densité optique inférieure ou égale à 0,100 dans le test S. Cette étape doit être placée après l'étape d'hydrogénation et de préférence avant l'ultime étape de purification de la composition de polyols.

L'invention se rapporte donc en premier lieu à une composition de polyols caractérisée en ce qu'elle présente une densité optique inférieure ou égale à 0,100 dans le test S. De préférence, la composition de polyols selon l'invention présentant une densité optique inférieure ou égale à 0,100 dans le test S, comprend, par rapport à sa teneur en polyols à l'état sec, une teneur de 0,01 à 95 % de monosaccharides hydrogénés et/ou de disaccharides hydrogénés, le complément à 100 % des polyols étant constitué par des oligo et polysaccharides hydrogénés, ces teneurs étant exprimées par rapport à la matière sèche de polyols présents.

Les monosaccharides hydrogénés peuvent être choisis avantageusement dans le groupe comprenant le sorbitol, l'iditol, le mannitol, le xylitol, l'arabitol et l'érythritol, et plus préférentiellement parmi le sorbitol, le mannitol et le xylitol.

Les disaccharides hydrogénés peuvent être choisis avantageusement dans le groupe comprenant le maltitol, le maltulose hydrogéné, l'isomaltulose hydrogéné ou isomalt (mélange de glucopyranosido-1,6-mannitol et de glucopyranosido-1,6-sorbitol), l'isomaltitol, le lactitol, l'inulobiose hydrogéné, et plus préférentiellement parmi le maltitol, le lactitol et l'isomaltulose hydrogéné.

Les oligosaccharides et polysaccharides hydrogénés peuvent être constitués par le maltotriitol, le maltotétraitol et autres oligo- et polysaccharides hydrogénés obtenus par hydrolyse de l'amidon suivie d'une hydrogénation. Lesdits oligosaccharides et polysaccharides hydrogénés peuvent cependant être également constitué par le cellobiitol, le cellotriitol, le xylobiitol, le xylotriitol et autres oligo- et polysaccharides hydrogénés obtenus par hydrolyse, généralement acide, de cellulose, de xylans, de fructans comme par exemple l'inuline, de dextrines, de polyglucoses comme le polydextrose, sui-

vie d'une hydrogénation. Lesdits oligo- et polysaccharides hydrogénés peuvent aussi provenir d'une recombinaison acide ou enzymatique de mono- ou disaccharides, éventuellement réduits, tels que ceux cités ci-dessus, seuls ou en présence d'autres oligo- et polysaccharides éventuellement réduits, suivie d'une hydrogénation. Les oligosaccharides et polysaccharides hydrogénés que l'on préfère voir présents au sein de la composition, sont les oligo- et polysaccharides issus d'hydrolysats hydrogénés d'amidons, de dextrines et les polyglucoses hydrogénés, éventuellement hydrolysés au préalable.

La teneur en mono- et disaccharides de la composition de polyols conforme à l'invention est plus préférentiellement comprise entre 0.1 et 90 %, plus préférentiellement encore entre 0.5 et 86 % et mieux encore entre 50 et 86 % des polyols, lesdites teneurs étant exprimées par rapport à la matière sèche des polyols présents dans la composition ; la teneur en oligo- et polysaccharides hydrogénés représentant le complément à 100 % de cette matière sèche. C'est ainsi qu'on peut obtenir avantageusement, pour certaines applications, une composition moins sujette à la cristallisation de l'un ou l'autre de ces mono- ou disaccharides hydrogénés.

De façon à convenir au mieux aux emplois où les contraintes en terme de goût, de stabilité thermique ou chimique sont les plus draconiennes, la composition de polyols conforme à l'invention présente de préférence une densité optique inférieure ou égale à 0,075, plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,060, et mieux encore inférieure ou égale à 0,040 dans le test S. On peut noter ici que ces valeurs de densité optique, qui caractérisent la composition de polyols conforme à l'invention, sont très nettement inférieures aux valeurs trouvées pour les compositions de polyols décrites ou commercialisées à ce jour. En effet pour ces derniers produits la densité optique dans le même test S, est toujours très supérieure à 0,100 et généralement comprise entre 0,500 et 0,850.

La composition de polyols conforme à l'invention, selon qu'elle est plus ou moins riche en mono- et disaccharides, présente une teneur en sucres totaux après hydrolyse totale selon la méthode de Bertrand, comprise entre 3,5 et 98 %, de préférence comprise entre 6 et 92 % et plus préférentiellement encore comprise entre 8 et 90 %, cette teneur étant exprimée par rapport à la matière sèche de la composition.

La composition de polyols conforme à l'invention peut être présentée sous forme de sirop ou de poudre, selon la destination ultérieure qui lui est réservée. Elle peut également, compte tenu de sa très grande stabilité et de sa haute compatibilité à la très grande majorité des ingrédients ou additifs utilisés dans l'industrie, être mélangée à des produits les plus divers. En particulier, on peut sans aucun inconvénient ajouter à la composition de l'invention des glycols comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol et les polyéthylène glycols, de la glycérine ou des

propanediols pour ajuster les propriétés fonctionnelles de la composition ou pour la présenter sous forme d'un sirop à très haute matière sèche, c'est-à-dire jusqu'à 96 % de matière sèche.

L'invention se rapporte en second lieu à un procédé de préparation d'une composition stable de polyols.

Ce procédé est caractérisé en ce que l'on soumet un sirop de polyols obtenus par hydrogénation catalytique de sucres réducteurs simples ou complexes à la succession des étapes suivantes :

- une étape de stabilisation telle qu'une fermentation, une oxydation ou une caramélisation, visant à amener la densité optique du sirop hydrogéné à une valeur inférieure ou égale à 0,100, de préférence inférieure ou égale à 0,075 et plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 0,060 dans le test S.
- une étape de purification du sirop hydrogéné "stabilisé" ainsi obtenu.

Il va de soi que le procédé conforme à l'invention peut comprendre d'autres étapes classiques et connues de l'homme du métier comme en particulier des étapes de purification sur terres, charbon actif et/ou résines, de concentration et de séchage éventuel.

L'étape de stabilisation est préférentiellement mise en oeuvre sur un sirop hydrogéné déminéralisé, afin d'enlever toutes traces de nickel soluble ou d'autres catalyseurs d'hydrogénation.

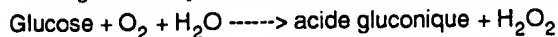
On préfère soumettre au procédé conforme à l'invention un sirop de polyols obtenu par hydrogénation catalytique de sucres réducteurs simples ou complexes jusqu'à l'obtention d'un pourcentage de sucres réducteurs résiduels inférieur à 0,50 % mesuré selon la méthode de Bertrand. Ce pourcentage est plus préférentiellement inférieur à 0,25 % et plus préférentiellement encore inférieur à 0,20 %.

On préfère également utiliser un sirop de polyols déminéralisé, notamment dans le cas où l'étape de stabilisation consiste en un traitement fermentaire ou d'oxydation enzymatique.

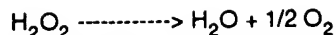
C'est ainsi que l'on préfère utiliser comme produit destiné à l'étape de stabilisation, mais sans que cela soit pour autant impératif, un sirop de polyols présentant une densité optique de préférence inférieure ou égale à 0,200, plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,170, et plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 0,150 dans le test S.

Selon une première possibilité, l'étape de stabilisation consiste en une étape d'oxydation enzymatique par emploi d'une glucose oxydase. De préférence, cette oxydation enzymatique s'effectue en présence de catalase.

La glucose oxydase catalyse la réaction suivante :



La catalase transforme l'eau oxygénée ainsi produite selon la réaction :



Une telle composition enzymatique est par exemple disponible auprès de la Société NOVO, DANEMARK sous la dénomination SP 358.

Cette oxydation enzymatique doit se dérouler dans un milieu aéré et le pH du milieu est maintenu à une valeur comprise entre 3,5 et 8,0, de préférence entre 4,0 et 7,0 et encore plus préférentiellement entre 5,0 et 6,0.

La concentration du sirop hydrogéné, préférentiellement déminéralisé, n'est pas critique et peut varier de 5 à 75 %. Toutefois, les concentrations élevées peuvent imposer de travailler en régulant le pH à l'aide d'une base ou en effectuant l'oxydation en présence d'un sel tampon tel que le carbonate de calcium. La stabilisation du pH à une valeur comprise entre 5,0 et 6,0 est préférable.

Pour des raisons économiques, on préfère cependant effectuer l'oxydation sur des solutions aqueuses contenant environ 30 à 50 % de matières sèches. La température peut être ajustée dans une large gamme variant de 15 à 70°C mais pour des raisons de commodité on préfère travailler vers 30 - 40°C, températures auxquelles l'enzyme se montre la plus active.

Un matériel commode permettant d'effectuer cette oxydation consiste en un fermenteur aérobie, bien qu'il ne soit nullement nécessaire que cette étape se déroule dans des conditions stériles ni même rigoureuses d'aseptie. La quantité d'enzymes mise en oeuvre est telle que l'oxydation se déroule en 0,5 à 24 heures.

Cette étape d'oxydation enzymatique, en présence ou non de catalase, doit être suivie d'une étape de déminéralisation sur échangeur d'anions sous forme hydroxyle OH⁻, de façon à éliminer les acides formés par l'action de l'enzyme.

On préfère utiliser comme échangeur d'anions une résine anionique forte qui permet de fixer efficacement à la fois les acides faibles que sont l'acide gluconique ou d'autres acides d'oxydation du glucose qui ont pu apparaître, et les acides présents parfois de façon inhérente dans le produit hydrogéné comme l'acide citrique dans le cas du polydextrose hydrogéné.

Les résines préférées sont celles qui portent des groupements fonctionnels du type amine quaternaire et de préférence des groupements triméthylamine quaternaire telles que la résine AMBERLITE IRA 900 commercialisée par ROHM and HAAS.

Ces résines sont utilisées sous leur forme hydroxyle ou base forte OH⁻.

Pour augmenter leur rendement de régénération avec les alcalis, on peut préférer les coupler avec une résine anionique faible essentiellement porteuse de groupements aminés tertiaires telle que l'AMBERLITE IRA 93 de la même société.

Selon une seconde possibilité, l'étape de stabilisation consiste en une étape d'oxydation chimique. De préférence, cette oxydation chimique s'effectue en pré-

sence de bleu de méthylène, d'hydroquinone ou de résorcine de façon à catalyser les réactions et à augmenter les rendements d'oxydation. On peut procéder de façon connue pour les sirops de sucres réducteurs, par exemple en suivant le procédé SPENGLER - PFANNENSTIEL décrit dans le mémoire de DUBOURG et NAFFA (Bull. Soc. Chim. Fr. (1959) 1353 - 1362). Après oxydation, on doit purifier le sirop selon les mêmes techniques que celles citées ci-avant pour l'oxydation enzymatique.

Selon une troisième possibilité, l'étape de stabilisation est une étape fermentaire. On utilise alors la faculté de certains microorganismes, par exemple de certaines levures, de métaboliser les sucres simples et non les polyols et à les transformer par exemple en éthanol et en gaz carbonique. Il convient pour ce faire d'ajouter au sirop une source azotée comme par exemple des extraits de levures. Il va de soi que les conditions de fermentation doivent être ajustées en fonction du type de microorganisme choisi.

Toutefois, on préfère retenir des microorganismes à la fois osmophiles et thermophiles, de façon à pouvoir, pour des raisons de coût, travailler à haute matière sèche et à une température élevée.

On préfère également choisir, en vue de faciliter la purification ultérieure, des microorganismes non producteurs de métabolites secondaires. Seul alors du gaz carbonique ou des acides organiques sont produits.

Après fermentation, il convient d'éliminer la biomasse produite, par exemple par décantation, centrifugation ou filtration, avant de purifier davantage le sirop de polyols. Un chauffage vers 80°C permet d'éliminer l'éthanol éventuellement produit, alors qu'un traitement sur résines échangeuses d'anions s'avère utile pour éliminer des acides susceptibles de s'être formés lors de la fermentation.

Selon une quatrième et dernière méthode, l'étape de stabilisation consiste en une étape de dégradation alcaline ou étape de caramélisation.

On préfère travailler à un pH alcalin compris entre 8 et 12 et de préférence à chaud de façon à écourter les temps de réaction. Les produits de caramélisation, constitués essentiellement d'acides, peuvent être éliminés par passage sur résines.

Le procédé conforme à l'invention permet d'obtenir des compositions de polyols d'une stabilité thermique et chimique inégalée à ce jour, et ceci à un coût acceptable.

Bien entendu, dans tous les cas, les propriétés organoleptiques et la coloration résiduelle des produits obtenus peuvent encore être améliorées par des traitements complémentaires à l'aide par exemple de noir animal ou végétal.

L'un des principaux mérites de la présente invention est de fournir une composition de polyols très stable et non génératrice de goûts ou de colorations indésirables dans des conditions applicatives très diverses. L'invention se rapporte donc en troisième lieu à l'utilisation de

ladite composition de polyols. Cette composition peut être utilisée en tant qu'agent édulcorant, agent de texture, agent complexant, agent humectant ou agent plastifiant, dans un grand nombre de produits. Elle peut 5 avantageusement, compte tenu de sa totale compatibilité avec un grand nombre d'ingrédients et additifs utilisés habituellement dans l'industrie, être associée ou mélangée à des conservateurs, des émulsifiants, des arômes, des sucres, des édulcorants intenses, des bases, des principes actifs pharmaceutiques ou vétérinaires, des matières grasses, des agents de charge miné- 10 raux ou organiques tels que les polydextroses, les fibres, les fructooligosaccharides, les gommes, des agents gélifiants organiques ou minéraux tels que les protéines, les pectines, les celluloses modifiées, les extraits d'algues et de graines, les polysaccharides bactériens, les silices.

La composition de polyols conforme à l'invention peut convenir à la préparation de produits destinés à 15 être ingérés par l'homme ou les animaux mais aussi entrer dans la formulation de produits capillaires ou d'application dermique. Elle peut également être employée dans l'industrie des détergents, des tabacs ou des plastiques. Ces produits, dans lesquels la composition de polyols est utilisable, peuvent présenter une texture 20 liquide ou visqueuse : c'est le cas par exemple des boissons, des sirops, des émulsions, des suspensions, des élixirs, des bains de bouche, des ampoules buvables, des liquides pour vaisselle. Ils peuvent également présenter une texture pâteuse, comme les produits anti-acides ou les produits de confiserie non cristallisés ou 25 semi-cristallisés tels que les bonbons, les gelées, les gommes, les pâtes à macher, les caramels, les chewing gums, les fourrages, les barres céréalières. Ils peuvent aussi présenter une texture gélifiée, comme c'est le cas des gels alimentaires tels que les flans, les confitures, les gelées, les desserts lactés, des gels pharmaceutiques et vétérinaires, ou des dentifrices. Ils peuvent enfin avoir une texture solide, comme dans les produits de 30 pâtisserie, de biscuiterie, de panification, les comprimés, les entremets, les poudres atomisées ou extrudées d'édulcorants ou d'arômes, les lyophilisats pharmaceutiques ou vétérinaires, les tabacs et les poudres à laver le linge ou la vaisselle.

La composition conforme à l'invention est particulièrement recommandée pour préparer tous types de produits fabriqués en présence d'alcalis, tels que les 35 mousses de polyuréthane, ou contenant des agents alcalins, tels que les anti-acides, les détergents, les mousses à raser, les crèmes épilatoires, et les dentifrices à base par exemple de carbonate ou de phosphate de sodium. Elle est également spécialement recommandée pour préparer des produits traités ou obtenus à très haute température. C'est le cas par exemple des sucres 40 cuits.

Un autre avantage de la composition de polyols selon l'invention est d'être particulièrement stable vis-à-vis des enzymes de microorganismes ou vis-à-vis des arô-

mes.

Les exemples qui suivent, et qui sont donnés à titre non limitatif, illustreront mieux l'invention.

Exemple 1

On prépare une composition de polyols conforme à l'invention à partir d'un sirop de sorbitol commercialisé par la demanderesse sous le nom de marque NEOSORB®70/70. Ce sirop présente une densité optique dans le test S proche de 0,600.

Par dilution, on amène ce sirop à une matière sèche de 40 %. La solution obtenue est soumise à l'action de la glucose oxydase à raison de 70 unités GOX de glucose oxydase SP 358 par kilogramme de substrat sec. Cette réaction se déroule en cuve aérée à raison de 1,5 volume d'air par volume de solution et par minute, à un pH réglé à 5,0 par addition progressive de soude.

Elle a lieu à 35°C durant 16 heures, après quoi la solution est traitée sur une batterie de résines échangeuses d'ions comportant en série une résine cationique forte IR 200 C puis une résine anionique forte IRA 900.

Dans ces conditions, on obtient une composition de polyols présentant une densité optique très nettement abaissée, voisine de 0,070.

Exemple 2 :

On prépare des dentifrices selon la formulation ci-dessous :

- | | | |
|--------------------------------------|--------|--------|
| - bicarbonate de sodium | 30,0 % | |
| - composition de polyols (à 70 % MS) | | 36,0 % |
| - silice abrasive | 8,0 % | |
| - silice épaississante | 5,0 % | |
| - carboxyméthyl cellulose | 0,7 % | |
| - lauryl sulfate de sodium | 1,7 % | |
| - méthyl parabène | 0,1 % | |
| - oxyde de titane | 0,7 % | |
| - eau | 17,8 % | |

Un premier dentifrice est fabriqué par emploi, en tant que composition de polyols, du sirop de sorbitol NEOSORB®70/70 cité dans l'exemple 1 (dentifrice témoin).

Un second dentifrice est préparé en utilisant la composition de polyols selon l'invention décrite dans l'exemple 1.

On stocke les dentifrices emballés dans des tubes de type POLYFOIL[®] pendant 10 jours à 45°C, ce qui correspond à une durée de stockage à 20°C de 15 mois environ.

On constate au terme de ce délai que le dentifrice témoin, initialement de couleur blanche, présente une couleur brun clair.

Par contre, le dentifrice préparé à partir de la composition de polyols conforme à l'invention, présente un

aspect inchangé par rapport à l'état initial. Ceci constitue un avantage technique et commercial décisif pour les utilisateurs.

5 Exemple 3 :

On procède à un test de comparaison de stabilité thermique d'un sirop de sorbitol de l'art antérieur commercialisé par la demanderesse sous le nom de marque NEOSORB®70/70 et de la composition de polyols selon l'invention obtenue selon la méthode décrite à l'exemple 1.

Pour cela, on soumet ces deux sirops ayant une matière sèche voisine de 70%, à un autoclavage à 117°C pendant 20 minutes.

On procède, après que les sirops soient revenus à température ambiante, à une dégustation en aveugle par un jury composé de 15 personnes.

Il apparaît de façon très nette que la composition de polyols conforme à l'invention est préférée, en raison de son goût très neutre, moins métallique et quasiment dépourvu d'une note caramel. Cette propriété rend la composition de polyols conforme à l'invention particulièrement intéressante pour de multiples applications.

De plus, il a été constaté une bien moindre interférence avec certaines substances et en particulier avec certains arômes et édulcorants intenses.

De ce fait, il est plus aisé que par l'utilisation de sirops de l'art antérieur, d'ajuster la qualité organoleptique de produits alimentaires, de dentifrices, de tabacs ou autres.

Exemple 4 :

La réactivité vis-à-vis des arômes de spearmint et de peppermint d'un sirop de sorbitol selon l'art antérieur (NEOSORB®70/70 décrit à l'exemple 1) est comparée à la réactivité vis-à-vis des mêmes arômes d'une composition de sorbitol selon l'invention obtenue comme décrit à l'exemple 1.

Dans ce but, 40 parties de sirop de sorbitol (art antérieur ou invention) sont mélangées à 28 parties d'eau et à 0,8 part d'arôme de menthe. Les mélanges sont stockés dans des récipients hermétiques pendant 7 jours à 20°C, 40°C et 60°C.

Il apparaît, après cette période, selon les résultats obtenus par un panel de 15 personnes, que :

- en ce qui concerne le sirop de sorbitol de l'art antérieur, les échantillons maintenus à 20°C avec les arômes de spearmint ou de peppermint ont un goût mentholé bien préservé mais aussi un mauvais arrière-goût, les échantillons maintenus à 40°C ont une aromatisation mentholée dégradée, et les échantillons maintenus à 60°C n'ont plus de goût mentholé mais un goût complètement modifié,
- en ce qui concerne la composition de polyol selon l'invention, aucune modification en goût n'est notée

à 20°C et 40°C et seulement une légère modification est perçue à 60°C.

Par analyse des arômes par chromatographie, il apparaît qu'après stockage dans les conditions ci-dessus, les mélanges avec le sirop de sorbitol selon l'art antérieur contiennent de nouveaux composants volatils en comparaison avec les arômes utilisés ou en comparaison aux mélanges contenant la composition de sorbitol conforme à l'invention.

En conclusion, la composition de sorbitol selon l'invention a une très faible réactivité aux arômes de menthe et est de ce fait plus intéressante pour l'industrie.

Revendications

1. Composition de polyols caractérisée en ce qu'elle présente une densité optique inférieure ou égale à 0,100 dans un test S.

2. Composition de polyols selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle présente une densité optique inférieure ou égale à 0,075, de préférence inférieure à 0,060 et plus préférentiellement encore inférieure à 0,040 dans le test S.

3. Composition de polyols selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en sucres totaux après hydrolyse totale selon la méthode de Bertrand comprise entre 3,5 et 98 %, de préférence entre 6 et 92 %, et plus préférentiellement encore entre 8 et 90 %.

4. Composition de polyols selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,01 à 95 % de mono- et/ou de disaccharides hydrogénés, le complément à 100 % étant constitué d'oligo- et polysaccharides hydrogénés.

5. Composition de polyols selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que :

- les monosaccharides hydrogénés sont choisis dans le groupe comprenant le sorbitol, l'iditol, le mannitol, le xylitol, l'arabitol et l'érythritol, et préférentiellement parmi le sorbitol, le mannitol et le xylitol.

- et les disaccharides hydrogénés sont choisis dans le groupe comprenant le maltitol, le maltulose hydrogéné, l'isomaltulose hydrogéné ou isomalt (mélange de glucopyranosido-1,6-mannitol et de glucopyranosido-1,6-sorbitol), l'isomaltitol, le lactitol, l'inulobiose hydrogéné, et préférentiellement parmi le maltitol, le lactitol et l'isomaltulose hydrogéné.

6. Procédé de préparation d'une composition stable

de polyols, caractérisé en ce que l'on soumet un sirop de polyols obtenus par hydrogénation catalytique de sucres réducteurs simples ou complexes à la succession des étapes suivantes :

- une étape de stabilisation telle qu'une fermentation, une oxydation ou une caramélisation, visant à amener la densité optique du sirop hydrogéné à une valeur inférieure ou égale à 0,100, de préférence inférieure ou égale à 0,075 et plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 0,060 dans le test S.
- et une étape de purification du sirop hydrogéné stabilisé ainsi obtenu.

7. Composition stable de polyols susceptible d'être obtenue par le procédé conforme à la revendication 6.

8. Application de la composition de polyols selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou selon la revendication 7 à la préparation de produits fabriqués en présence d'alcalis, contenant des agents alcalins, ou traités ou obtenus à haute température.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 2491

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	FR-A-2 177 931 (BOEHRINGER MANNHEIM) * page 1 - page 2 *	1	C07C31/26 C12P7/58 C07C29/141 C07C29/88 A61K7/16
A	EP-A-0 168 315 (ROQUETTE FRERES) * le document en entier *	1	
A	FR-A-2 054 829 (ROQUETTE FRERES) * le document en entier *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07C C12P
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15 Février 1996	Examineur English, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			